ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ÉTUDE
SUR
LES VINAIGRES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le août 1874

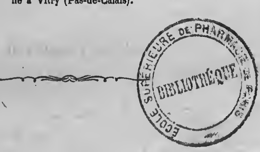
POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE DEUXIÈME CLASSE

Pour le département de la Seine

PAR

Horace LEMAIRE

né à Vitry (Pas-de-Calais).



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES, 16.

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MM. CHATIN, directeur.
BUSSY, directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS

MM. CHATIN, directeur.
BERTHELOT, professeur titulaire.
PLANCHON, professeur titulaire.

PROFESSEURS

MM. CHATIN	Botanique.
BERTHELOT	Chimie organique.
MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BUIGNET	Physique.
CHEVALLIER	Pharmacie galénique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments
BOUIS	Toxicologie.
BAUDRIMONT	Pharmacie chimique.
RICHE	Chimie inorganique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. BOUCHARDAT.
GAVARRET.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

AGREGÉS

MM. L. SOUBEIRAN.
BOURGOIN.
JUNGFLEISCH.

MM. MARCHAND.
LEROUX.

M. CHAPELLE, secrétaire.

NOTA. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Souvenir d'affection.

A MA MÈRE.

A MES FRERES ET SOEURS.

A MON BEAU FRÈRE A. MASQUELIER

Témoignage d'amitié et de reconnaissance.

A MES ONCLES ET TANTES.

A MES AMIS.

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

I. Potasse à l'alcool.
II. Cyanure de Potassium.
III. Hyposulfite de Soude.
IV. Ether acétique.
V. Acide Icitrique.

GALÉNIQUES.

I. Sirop d'écorces d'oranges amères.
II. Extrait alcoolique de Ciguë.
III. Pâte de Lichen.
IV. Vinaigre camphré.
V. Onguent de la mère.

ÉTUDE SUR LES VINAIGRES

Je me propose d'étudier l'acétification de l'alcool au point de vue spécial de la fabrication des vinaigres ; je passerai ensuite aux différents procédés de cette fabrication, à la comparaison des produits obtenus et à l'application de ces produits aux usages pharmaceutiques.

I.

ACÉTIFICATION DE L'ALCOOL.

Quoique le vinaigre soit employé depuis la plus haute antiquité, il n'y a pas très longtemps que l'on connaît sa composition.

On attribuait autrefois sa saveur piquante aux anguillules qu'il renferme souvent. Plus tard, Leuwenhœck ayant découvert au microscope les cristaux de crême de tartre contenus dans le vinaigre, crut que c'était eux qui, par une action mécanique, lui donnaient son acidité. Depuis, les travaux de Rozier, de Lavoisier, de Davy, de Dœbereiner nous ont éclairés sur la nature du vinaigre.

Rozier, le premier, reconnut qu'il y avait absorption d'air dans le phénomène de l'acétification. Lavoisier démontra que ce n'était pas l'air tout entier qui était absorbé, mais seulement une de ses parties, l'ogyxène.

Ces idées étaient encore assez vagues au commencement de ce siècle; on ne savait pas sur quel élément du liquide fermentescible se

portait l'oxygène. Certains auteurs croyaient que c'était sur le sucre, sans que celui-ci fut d'abord modifié (1).

Mais en 1821, Davy, ayant mis de l'alcool sur du noir de platine remarqua une forte élévation de température et finalement l'acétification de l'alcool. Dœbereiner, se basant sur cette expérience, donna l'équation de l'acétification et la composition de l'acide acétique.

L'indécision sur le fait même qui produit l'acétification soit spontanément, soit dans la fabrication industrielle, dura encore plus longtemps, et maintenant même, elle n'est pas entièrement dissipée.

L'histoire de la fermentation acétique est liée intimement à celle des fermentations en général; c'est pourquoi malgré mon désir de me placer à un point de vue tout-à-fait spécial, je serai souvent obligé de parler de la fermentation alcoolique.

Un chimiste italien, Fabroni, ayant constaté à la fin du dernier siècle que la fermentation du vin ne se produisait que grâce à la présence de matières albuminoïdes, imagina *un principe végéto-animal* d'origine végétale, mais qui, par sa composition, se rapprochait des substances animales ; il ne le supposait pas organisé et c'est à lui qu'il attribuait la fermentation alcoolique. Cette théorie fut appliquée à toutes les fermentations, et en particulier, à la fermentation acétique.

Berzelius ne reconnut aux matières azotées nécessaires à l'acétification, qu'une action de présence qu'il expliquait par sa force catalytique. Du reste, pour lui, le principal ferment était le vinaigre déjà formé.

En 1813, le pharmacien Astier exprima le premier l'idée que la fermentation alcoolique était le fait d'une cause organisée, de végétaux très petits dont les germes étaient apportés par l'air.

Après Chaptal, Persoon observa les mycodermes du vinaigre, mais il ne comprit pas leur importance dans la marche de l'acétification.

En 1835, Cagnard-de-Latour découvrit le bourgeonnement de la levure de bière et revint aux idées d'Astier sur la fermentation alcoolique. Kutzing et Turpin appliquèrent ces idées à la fermentation acétique; mais au lieu d'attribuer ce phénomène aux mycodermes superfi-

(1) Dictionnaire des découvertes (Cadet, pharmacien), Paris, 1815

ciels qui seuls y concourent, ils l'attribuèrent aux mycordermes submergés et agglutinés qui composent la *mère du vinaigre;* ces derniers n'étant pas en rapport avec l'atmosphère ne jouent pourtant aucun rôle actif.

Cependant, après l'expérience de Davy, certains savants avaient repoussé l'idée de toute action physiologique dans l'acétification, ils se rapprochaient en cela de Berzelius dont pourtant ils n'admettaient pas la force catalytique. Dœbereiner, que nous avons vu établir la nature de l'acide acétique, croyait que les matières azotées nécessaires à l'acétification spontanée ne servaient qu'à condenser l'oxygène dans leurs pores et qu'ensuite elles le recédaient à l'alcool, qu'elles jouaient le même rôle que le noir de platine, avec cette différence, qu'en même temps qu'elles transportaient l'oxygène, elles en gardaient une certaine partie pour elles-mêmes, de là leur décomposition, tandis que le noir de platine est inaltéré. Liebig se rallia à cette manière de voir.

Maintenant, on admet, en général, en Allemagne, la théorie du mouvement communiqué, ainsi résumé par Gerhardt : « Un ferment est tout corps qui est dans un état de décomposition et qui par son contact avec un autre, y provoque des métamorphoses chimiques. Un même ferment, en passant par plusieurs degrés de décomposition, peut réagir différemment suivant l'état d'altération où il se trouve. »

La différence essentielle qui sépare la théorie allemande, celle de Liebig et Gerhardt, de la théorie française, celle de Cagnard-de-Latour, Turpin et Kutzing, c'est que la première attribue la fermentation à une matière morte, tandis que la seconde admet l'action physiologique d'un être organisé.

M. Pasteur, par les nombreux travaux qu'il a publiés depuis 1857, a appuyé et développé les idées françaises. Pour lui, l'acétification est le fait d'un mycoderme. Le *mycoderma aceti* qui transforme dans son intérieur l'alcool en acide acétique, grâce à l'oxygène qu'il emprunte à l'atmosphère ambiante. Pendant ce travail, il se forme aussi de l'éther acétique, de l'aldéhide, peut être de l'acide succinique, et dans certains cas, de l'acide butyrique; tous ces produits constituent l'odeur caractéristique du vinaigre. Le *mycoderma aceti* se développe particuliè-

rement dans un mélange d'eau et d'alcool renfermant du vinaigre déjà formé et des matières azotées et phosphatées; il a besoin de ces dernières substances pour se nourrir et se développer ; ainsi il ne vivrait pas dans de l'alcool simplement étendu d'eau ; mais, si à ce liquide on ajoute du phosphate et principalement du phosphate d'ammoniaque, le mycoderme se développe avec rapidité ; le phosphate d'ammoniaque remplit ici le double rôle d'aliment phosphaté et azoté. Voici la composition d'une liqueur particulièrement propre a l'accroissement du mycoderme, la formule en est donnée par M. Pasteur.

100 parties, eau de levure (1) à 2, 3, 4, 5 millièmes de matières dissoutes (plus ou moins).

1 ou 2 parties, acide acétique.

3 ou 4 parties, alcool.

Le *mycoderma aceti* peut se présenter sous deux formes, tantôt sous l'apparence d'un voile très mince presque diaphane, légèrement gras, difficilement mouillé, placé sur la superficie du liquide fermentescible ; d'autres fois en masse mucilagineuse et gonflée de liquide ressemblant à une membrane animale, ordinairement submergée. Un fait à noter, c'est que, lors de l'apparition du mycoderme sous forme mucilagineuse, il se produit une fermentation butyrique. Du reste, la première forme du mycoderme, celle d'un voile superficiel léger, est de beaucoup la plus plus favorable à l'acétification. La masse mucilagineuse et le voile sont tous deux composés de mycodermes de forme ovoïde légèrement étranglés en leur milieu dont le diamètre est de 1 millième de millimètre à 1 millième 1/2 et la longueur du double ; ils sont reliés entre eux par une matière mucilagineuse.

Le mycoderme ne vit que dans des limites de température de 0° à 55°; il prospère surtout de 25° à 30°.

Le mycoderme peut subir une altération nuisible à l'acétification. Le voile superficiel, en particulier sous l'influence de l'alcool trop peu di-

(1) M. Pasteur entend par eau de levure de l'eau où on a fait bouillir pendant un quart d'heure cinquante ou cent grammes de levure de bière en pâte par litre et que l'on a filtré ensuite.

lué, devient blafard, se détache des bords du vase et semble prêt à s'affaisser; alors au lieu de transformer la majeure partie de l'alcool en acide acétique, il en transforme une portion en des produits aldhéyliques suffoquants qui sont encore peu connus: le voile tombe ensuite au fond du vase et le mycoderme meurt et perd toute propriété acétifiante.

Il y a quatre obstacles à éviter dans l'acétification :

1° L'immersion du mycoderma-acéti. Car alors il ne travaille plus. ne pouvant plus emprunter d'oxygène à l'atmosphère;

2° La persistance du mycoderme dans le liquide fermentescible, quand l'acétification est complètement terminée; dans ce cas, l'oxygène se fixe sur l'acide acétique et le transforme en acide carbonique et en eau. Les principes éthérés et aromatiques qui constituent le bouquet du vinaigre sont brûlés les premiers;

3° L'altération du voile mycodermique dont nous avons parlé ci-dessus;

4° La présence des anguillules;

En effet, ces anguillules absorbent l'oxygène aux dépens du mycoderme dont elles entravent ainsi la fonction; à un moment donné, elles peuvent même submerger le voile mycodermique en l'entraînant par le poids de leurs masses pelotonnées; de plus, par leurs sécrétions, peut-être altèrent-elles le vinaigre.

On a beaucoup controversé sur la question de savoir comment le mycoderma-acéti se développe dans le liquide fermentescible.

Les uns, avec M. Pasteur, croient que les germes en sont apportés par l'atmosphère ou qu'ils existent dans les liquides eux-mêmes; les autres, avec M. Pouchet, prétendent que les matières albuminoïdes non organisées peuvent s'organiser sous l'influence de circonstances favorables qu'ils n'ont pas pu, à la vérité, provoquer ni même déterminer.

Les idées sur l'acétification, d'un illustre professeur de cette école, différent un peu de celles de M. Pasteur. M. Berthelot croit que toutes les fermentations en général se font grâce à des ferments solubles qui agissent d'une façon purement chimique. Il admet bien que les mycodermes sont utiles à l'acétification, mais il croit que leur rôle unique est

de sécréter au dehors les ferments solubles qui agissent sur l'alcool. Selon lui, en effet, il existe divers ferments spécifiques solubles dans un même agent organisé de fermentation (1). C'est ainsi que dans le corps humain se trouvent les ferments gastrique, pancréatique, intestinal, etc., qui transforment en différentes façons la même albumine. Cette idée explique la complexité des produits de presque toutes les fermentations, ainsi dans la fermentation acétique, où l'on observe pourtant une seule sorte de ferment organisé, une même substance, l'alcool donne de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'acide succinique.

II.

DES DIVERS PROCÉDÉS DE FABRICATION DU VINAIGRE.

Jusqu'au dernier siècle, la fabrication du vinaigre était le monopole d'une corporation, et les procédés en étaient soigneusement cachés.

Les premières indications qui nous sont parvenues montrent le peu de soin que l'on apportait à cette fabrication entièrement livrée à la routine. On employait alors des vins, des bières et des cidres à moitié gâtés et on croyait que la qualité de ces liquides était indifférente. On acétifiait même des lies de vin pour en faire du vinaigre comestible; dans certaines contrées, on avait l'étrange coutume de jeter un chat ou un chien mort dans la cuve afin d'aider à la fermentation (2) en donnant ainsi au mycoderme une surabondance d'aliments azotés, peut-être augmentait-on son activité.

Voici un des procédés employés en France : on mettait dans le liquide vineux à acétifier un peu de ses propres lies, fleurs ou levures, avec le tartre réduit en poudre ou bien avec les rafles de la tige des vignes auxquelles on attribuait la même vertu élective qu'au tartre; on remuait le tout souvent dans un vaisseau ayant renfermé du vinaigre

---

(1) Dr Gautier, Thèse sur les fermentations.
(2) Dictionnaire des découvertes (Cadet, pharmacien), 1810.

ou ayant séjourné longtemps dans un lieu imprégné de l'odeur du vinaigre ; au bout de quelque temps, le vinaigre etait fait.

Un autre procédé consistait à mettre dans deux tonneaux des claies à un pied du fond; sur ces claies, des coupures de vignes, des tiges et des branches sans grappes ni pépins jusqu'à un pied du bord supérieur; on remplissait complétement une des cuves de vin, l'autre à moitié; on changeait le vin de cuve de 24 en 24 heures de façon à ce qu'elles fussent chacune alternativement pleine et vide à moitié; au bout de 15 jours en été, l'acétification était terminée. Quand la chaleur était forte, on changeait le vin de cuve de 12 en 12 heures.

On désignait alors sous le nom de vinaigre aromatique un vinaigre fait avec du vin et du vinaigre déjà formé que l'on considérait alors comme ferment. La basse température de fermentation conservait à ce vinaigre tout l'arôme du vin. La manière de le faire se rapproche de la fabrication encore usitée maintenant à Orléans : dans un baril à moitié plein de vin on mettait du bon vinaigre et on laissait l'acétification s'effectuer lentement au soleil.

Au commencement de ce siècle on proposa diverses façons de faire du vinaigre avec des sucs sucrés n'ayant pas subi la transformation alcoolique; on y adjoignait pourtant presque toujours une certaine quantité d'alcool. Les prescriptions suivantes données par Parmentier, pour la fabrication du vinaigre, montrent les progèrs accomplis. Il recommande :

1° L'accès de l'air extérieur dans le vaisseau qui contient la liqueur à acétifier ;

2° Une température supérieure à celle de l'atmosphère, mais ne dépassant pas 18° à 20° Réaumur ;

3° L'addition de matières faisant fonction de levain et l'emploi de vin de première qualité ;

4° La présence d'une certaine quantité d'alcool.

J'arrive aux deux méthodes employées de nos jours : la méthode d'Orléans et la méthode allemande. Quoique la première soit antérieure à la seconde, je commencerai par cette dernière afin de ne pas séparer

l'étude des procédés orléanais de celle des perfectionnements qu'y a apportés M. Pasteur.

Après l'expérience de Davy sur le noir de platine, MM. Schutzenbach et Wagman imaginèrent de déterminer l'acétification en faisant tomber lentement le liquide acétifiable sur un corps poreux capable de condenser l'oxygène ; ils employaient, à cet effet, des copeaux de hêtre. Voici quel est leur procédé encore usité et connu sous le nom de procédé allemand.

L'appareil consiste en un tonneau cylindrique de deux mètres de haut, à peu près, sur un mètre de diamètre, posé debout ; à 15 centimètres du couvercle est un fond criblé de trous coniques de quelques millimètres de diamètre. Dans chacun de ces trous passe un brin de ficelle de 15 centimètres de long, bouchant à moitié le trou et retenu par un nœud. Au-dessous, et sur un second double fond criblé aussi de trous et placé, celui-là, à 15 centimètres du fond du tonneau, se trouvent des copeaux de hêtre disposés régulièrement en spirales ou jetés pêle-mêle.

Dans quelques contrées les copeaux sont remplacés par du blé gonflé par une macération de 48 heures dans le vinaigre; on place ce blé par couches de 15 à 20 centimètres d'épaisseur sur six diaphragmes horizontaux, percés de petits trous. Le couvercle du tonneau est muni de deux trous, l'un sert à l'introduction du liquide, le second à la sortie de l'air ; cet air entre par une série de trous disposés régulièrement à la partie inférieure du tonneau, à quelques centimètres du fond ; le tirage est déterminé par la chaleur que produit la fermentation dans la partie moyenne du tonneau, au milieu des copeaux de hêtre ; c'est en effet là que cette action se passe ainsi que nous allons le voir.

Les copeaux de hêtre ni le blé n'agissent pas par leur porosité, cette porosité est du reste bien faible dans le blé, la façon dont on mène la fabrication va nous expliquer comment se produit le phénomène.

Pour mettre en train un de ces tonneaux, on commence par y faire passer du vinaigre qui, tombant sur le premier double fond, suinte le long des ficelles et tombe goutte à goutte sur les copeaux où il se divise à l'infini ; là, grâce à la large surface qu'il présente à l'air, il ne

tarde pas à se recouvrir de *mycoderma-aceti* à l'état mucilagineux, d'après M. Pasteur ; nous avons vu que cette structure était la moins favorable à l'acétification ; le *mycoderma-aceti* reste attaché sur les copeaux. On fait passer ensuite les liquides fermentéscibles dans ce tonneau, ils y rencontrent les minces mucilages mycodermiques qui y ont été déposés par le vinaigre et s'acétifient.

Ce qui prouve que les copeaux de hêtre n'agissent pas par leurs pores, c'est qu'à Saint-Quentin on a établit une vinaigrerie où l'acétification s'accomplit à l'aide de ficelles seulement. On emploie les copeaux de hêtre de préférence aux copeaux d'autre bois parce qu'ils ne renferment presque pas de tannin ni d'autres matières solubles dans l'acide acétique.

L'avantage de ce procédé est la promptitude, en trois jours et en faisant passer le même liquide trois fois dans le même tonneau, il est complétement acétifié; mais il a un grave inconvénient : la multiplicité infini des siéges de combustion développe trop de chaleur et fait évaporer 30 à 40 0/0 d'alcool, et en même temps presque tous les principes aromatiques des vinaigres. Les produits sont donc moins forts en acide et en arôme que s'ils avaient été préparés à une basse température.

Orléans a depuis longtemps la réputation de fabriquer le meilleur vinaigre. Le mode de fabrication qui y est usité est le suivant. On emploie des tonneaux contenant 230 litres, percés dans leur fond, au deux tiers de leur diamètre, d'un large trou de bonde de 10 centimètres, pour le renouvellement de l'air et l'introduction des liquides; on les remplit au 2/3 de vinaigre déjà formé, on ajoute ensuite 10 litres de vin, huit jours après on ajoute 10 autres litres et deux fois de suite on ajoute encore successivement 10 litres chaque fois après le même intervalle de temps; huit jours après la dernière addition l'acétification est d'habitude entièrement terminée, on retire alors 40 litres de vinaigre que l'on remplace par la même quantité de vin mise dans le tonneau successivement, par portion de 10 litres comme il a été dit ci-dessus. On active ou ralentit ces manipulations suivant que l'acétification est plus ou moins rapide.

Les signes à quoi on reconnaît que l'acétification marche bien sont :

1° La sensation d'une matière grasse, disposée en anneau à l'intérieur du tonneau et au niveau de la surface du liquide. Cet anneau est constitué par les vibrions qui sont refoulés par les mycodermes vers les bords du tonneau;

2° La condensation de vapeur d'eau sur les parties non mouillées du tonneau, indique une élévation de température, indice du travail.

La manière dont se fait ici l'acétification se conçoit facilement. A la surface du vinaigre il se développe dans chaque tonneau (appelé à Orléans *mère du vinaigre*) des mycodermes qui acétifient le vin que l'on ajoute successivement. Pour expliquer comment une action superficielle peut transformer toute la masse, il est supposable que l'acide acétique formé, en vertu de sa pesanteur spécifique plus grande, descend au fond du tonneau pour faire place à une nouvelle couche d'alcool, et ainsi de suite jusqu'à ce que le liquide soit homogène; ou bien peut-être les mycodermes exercent-ils une action d'appel sur l'alcool. Ces deux idées ne sont que des hypothèses, mais le fait est que lorsque l'on prend à l'aide d'une pipette, dans une cuve en travail, du liquide à différentes hauteurs, on le trouve de force inégale en acide acétique.

Lorsque le vin n'est pas très clair, on doit le filtrer avant de le mettre dans les pièces, pour cela on emploie une cuve renfermant des copeaux de hêtre tassés et humectés préalablement de vinaigre bouillant. Le but de cette filtration est de débarrasser le vin qui aurait pu commencer à s'acétifier des mycodermes qui peuvent être à son intérieur et qui par la suite s'accroîtraient dans le sein du liquide à l'état mucilagineux, sans profit pour l'opération.

Le vice de cette fabrication est le développement excessif des vibrions dans les mères de vinaigre. On a essayé de les détruire par l'acide sulfureux, mais ce procédé donne un mauvais goût au tonneau. Un moyen moins nuisible, mais plus long, consiste à boucher le trou de bonde et à les priver ainsi de l'air qui leur est indispensable. Cette opération ne nuit en rien au développement ultérieur des mycodermes.

La température habituelle des mères de vinaigre, à Orléans, est de 20 à 25 degrés, elle est inférieure à celle des tonneaux du procédé allemand, aussi le vinaigre d'Orléans est-il plus fort (toutes choses égales

d'ailleurs) et a-t-il plus de bouquet. On peut dire du reste en général que le bouquet d'un vinaigre est en raison inverse de la température où il a été formé.

Les vins récemment fabriqués s'acétifient plus difficilement que les vins vieux, car ils renferment encore des matières sucrées, et les vins blancs plus facilement que les rouges. Les premiers sont en effet plus riches en matières azotées, propres à nourrir le mycoderme et plus pauvres en tannin.

Les vins du Midi, très forts en alcool, doivent être étendus d'eau de façon à contenir 11 centièmes d'alcool pur au plus; on peut aussi les couper avec des vins plus faibles. Nous avons vu en effet, dans la première partie, qu'une trop grande proportion d'alcool nuisait au mycoderme, il est du reste à remarquer que plus un vin est faible en alcool, plus vite se fait son acétification. Les vins les plus employés sont les vins blancs des bords de la Loire.

Les procédés orléanais étaient purement traditionels. M. Pasteur les a régularisés et a indiqué un mode de fabrication basé sur des données scientifiques. Voici comment, selon lui, on doit procéder pour obtenir du vinaigre.

On met le vin dans de grandes cuves où le liquide a peu d'épaisseur, on y ajoute un peu de vinaigre, car le mycoderme se propage surtout dans une atmosphère chargée de vapeurs acétiques; on sème à la surface, à l'aide d'une spatule, du mycoderme jeune, c'est-à-dire formé depuis 48 heures à peu près. La cuve est couverte, on évite ainsi l'évaporation et après chaque opération on nettoie la cuve, on évite ainsi la présence des anguillulles.

La grande précaution a prendre est de soustraire le vinaigre à l'action du mycoderme *aussitôt* que toute la masse est acétifiée, afin qu'il n'y ait pas une partie de l'acide acétique transformée en acide carbonique et en eau. Le *mycoderma-aceti*, en effet, peut vivre sur un liquide entièrement privé d'alcool, et son action comburante se porte alors sur l'acide acétique formé.

On agirait de même pour fabriquer du vinaigre de bière, de cidre, etc.

On peut aussi fabriquer du vinaigre avec une solution de deux vo-

lumes d'alcool dans cent volumes d'eau plus un pour cent d'acide acétique. On ajoute au tout de l'eau de levure ou d'autres matières phosphatées ou azotées afin de nourrir le mycoderme. La proportion d'alcool peut varier sans pourtant dépasser la limite de 12 0/0 en volume. La fabrication du vinaigre avec l'alcool a l'avantage de donner un produit dont on peut déterminer à son gré la force avant la fabrication, de plus sa composition est moins complexe que celle du vinaigre de vin.

La simplicité du procédé proposé par M. Pasteur facilite beaucoup la fabrication du vinaigre, et je crois qu'il serait à désirer que les pharmaciens préparassent eux-mêmes celui qu'ils emploient, ils auraient ainsi des produits dont ils pourraient régler la force à volonté et aussi pur que possible. Cette opération peut se faire, comme on vient de le voir, très vite et à peu de frais.

Le vinaigre fort se conserve assez bien, quand il ne contient plus de mycodermes ni de vibrions ; il suffit alors de le renfermer dans des bouteilles bien bouchées et placées dans un endroit frais. Pour le débarrasser des mycodermes et des vibrions qu'il pourrait contenir, on peut le filtrer ou employer le procédé de M. Pasteur, c'est-à-dire le placer en bouteilles dans un bain-marie, dont on fait bouillir l'eau pendant un temps très court. La vitalité de tout germe sera ainsi détruite. Ce procédé, que Scheele avait proposé le premier, est celui qu'Appert a appliqué à la conservation des sucs médicinaux.

On avait conseillé d'ajouter de l'alcool au vinaigre pour le conserver ; mais outre qu'ainsi on altère la nature du vinaigre, il se produit de l'éther acétique qui modifie sa saveur et son odeur.

Nous avons vu que les vinaigres faibles se faisaient beaucoup plus vite que les vinaigres forts, mais aussi ils se conservent moins bien. Pour obvier à cet inconvénient, on peut les renforcer par de l'acide acétique. Ce procédé a l'inconvénient de communiquer un mauvais goût au vinaigre; il vaut donc beaucoup mieux n'employer que des vinaigres naturellement forts.

III.

DIVERSES SORTES DE VINAIGRES.

J'ai déjà dit, à propos de la fabrication du vinaigre, quelques mots des différences de ce produit qui tiennent à la façon de le préparer.

Le vinaigre préparé par le procédé allemand donne, avec une liqueur aussi forte en alcool, un vinaigre moins fort en acide acétique et moins aromatique que lorsqu'on le prépare par le procédé orléanais. Ce dernier procédé, surtout tel qu'il a été perfectionné par M. Pasteur, donne les meilleurs vinaigres.

Le vinaigre de vin contient, d'après M. Lassaigne, 2g,50 de bitartrate de potasse; il contient aussi de l'acide malique et du tannin; le résidu solide donné par l'évaporation est d'habitude de 2 0/0. Il a un bouquet plus suave que celui d'alcool.

Le vinaigre d'alcool a une odeur plus forte que celui de vin, quoiqu'elle soit moins agréable. L'éther acétique n'y est pas dissimulé en partie par d'autres émanations. Ce n'est là un inconvénient que pour les usages comestibles ; car ce vinaigre ayant moins d'arôme spécial, n'en est que plus propre à servir d'excipient à l'arôme des substances qu'on y fait macérer. Du reste, on peut donner au vinaigre d'alcool le bouquet du vinaigre de vin en ajoutant à la solution alcoolique 25 0/0 de vin. Cette adjonction a l'avantage, en outre, de dispenser de l'emploi des substances azotées et phosphatées; car elles sont contenues dans cette proportion de vin en quantité suffisante.

Les vinaigres de cidre ou de bière ont les odeurs spéciales des liquides qui ont servi à les former.

Quoiqu'il sorte de mon sujet de parler de l'acide pyroligneux, je mentionnerai pourtant l'usage comestible qu'on fait de ce vinaigre modifié par des procédés dus à M. Mollerat. Cet acide n'a rien de nuisible et son usage, pour la consommation, a été approuvé par l'Institut

sous le premier empire, mais il ne contient pas de principes aromatiques; il a naturellement une odeur empyreumatique dont on le prive difficilement; il ne peut pas être assimilé au vinaigre de vin et d'alcool.

Les propriétés organoleptiques d'un bon vinaigre sont la limpidité, une saveur franche, une acidité qui ne rende pas les dents rugueuses.

Sa densité doit être de 1,018 à 1,020, marquant 25° à 27° au pèse-vinaigre; le pèse-vinaigre n'est autre chose que le pèse-sirop de Baumé, ne portant que les degrés de 0 à 6 ou 8 divisés en 10°.

Enfin, à l'essai chimique, le vinaigre doit à peine se troubler par l'azotate de baryte, l'oxalate d'ammoniaque et le nitrate d'argent.

La force du vinaigre dépend de causes complexes, de la force alcoolique du liquide employé, du mode de préparation, etc. On a proposé divers moyens pour doser la force acétimétrique des vinaigres, après s'être assuré qu'ils ne contiennent pas d'acides minéraux, par des procédés dont nous parlerons en traitant des falsifications. On sature l'acide acétique avec un alcali; on se sert du carbonate de soude, par exemple, et de la quantité de ce sel employé on déduit la proportion d'acide; on a usé aussi du carbonate de potasse.

Le procédé le plus suivi maintenant pour doser le vinaigre, est celui de MM. Salleron et O. Réveil, à l'aide du borax et de la soude caustique; la liqueur acétimétrique s'obtient en dissolvant 45 grammes de borax et environ 10 grammes de soude caustique dans assez d'eau pour faire un litre. La dissolution étant teintée par le tournesol, 20 centimètres cubes doivent saturer exactement 4 centimètres cubes de la liqueur alcalimétrique de Gay-Lussac, ce à quoi on arrive en ajoutant plus ou moins de soude caustique à la liqueur acétimétrique. Le tube d'essai (acétimètre) est divisé en centimètres cubes; le zéro se trouve au-dessus des 4 centimètres cubes du bas. A partir du zéro, sont 25 divisions supérieures. Pour évaluer la richesse d'un vinaigre, on en met 4 centimètres cubes dans l'acétimètre à l'aide d'une pipette graduée, puis on verse assez de la liqueur pour neutraliser le vinaigre, ce que l'on reconnaît à la couleur bleue violacée que prend le tournesol.

Chaque degré rempli par la liqueur d'essai indique que le vinaigre renferme un centième d'acide acétique pur.

Le vinaigre de vin peut marquer à cet instrument jusqu'à 8 ou 9 degrés, et le vinaigre d'alcool jusqu'à 12 ou 13 degrés.

Le Codex donne, comme limite inférieure de la force des vinaigres médicinaux, la saturation de 8 centièmes de carbonate de soude anhydre ou de 10 centièmes de carbonate de potasse.

M. Guibourt, d'après ses propres travaux et ceux de MM. Chevallier, Journeil et Gobley, a distingué trois sortes commerciales de vinaigres : la première sature 7 centièmes de carbonate de soude; la deuxième 6 centièmes 1/2 à 7 centièmes, et la troisième 6 centièmes à 6 centièmes 1/2. Les vinaigres plus faibles ne sont pas acceptables.

IV.

DES VINAIGRES MÉDICINAUX.

Le vinaigre est depuis longtemps dans la matière médicale puisque Hyppocrate l'employait. Pline nous atteste ses propriétés rafraîchissantes et antiseptiques.

De nos jours on l'emploie surtout comme comestible; on ne croit plus guère à la vertu qu'on lui attribuait de chasser les miasmes. C'est un diurétique puissant, les ouvriers qui travaillent dans les vinaigreries l'éprouvent journellement. Il est aussi diaphorétique, et son usage immodéré produit l'émaciation.

En pharmacie, ce n'est pas tant pour ses vertus propres qu'on l'emploie que comme excipient. L'acide acétique a, en effet, la propriété de dissoudre assez bien les huiles essentielles et la plupart des substances résineuses. Il rend facilement assimilables certains alcaloïdes en formant avec eux des acétates très solubles. Il en est ainsi des principes de la scille, du colchique et de l'opium.

Dans la pharmacie, on ne se sert que du vinaigre de vin blanc, il

est moins chargé en matières colorantes étrangères, et il est d'une meilleure conservation.

Je crois que l'on aurait avantage à employer des vinaigres d'alcool. Ceux-ci, en effet, peuvent être obtenus plus forts que ceux de vin sans adjonction d'acide acétique; on peut facilement les avoir au degré qu'on les veut, ce qui est un grand point, car la force du vinaigre doit faire varier l'activité des médicaments, et cette force ne peut jamais être la même avec des vinaigres qui sont faits de vins dont le titre alcoolique diffère souvent. A ce propos, je prendrai la liberté d'émettre un *desiratum* : Ne serait-il pas utile que le pharmacien soit fixé sur la valeur de cette expression : *vinaigre fort?* Quel est le degré précis auquel elle répond? Le Codex donne un minimum, mais il ne donne pas un maximum de force des vinaigres. J'ai rapporté la classification établie par M. Guibourt : Il divise les vinaigres en trois catégories commerciales, mais il ne définit pas le point spécial que je viens de signaler. Quand on donne la formule d'un alcoolé, on indique la force de l'alcool à employer, il me semble qu'il est aussi important de désigner le degré du vinaigre qui doit servir à la confection des oxéolés. Pour me servir comme terme de comparaison de la préparation du vinaigre médicinal le plus employé, il me semble que de même qu'une teinture alcoolique de scille à 40° doit être bien moins chargée que la teinture du Codex à 60°, de même l'acétolé de scille obtenu avec du vinaigre saturant 8°, sera moins chargé que si on l'avait préparé avec du vinaigre saturant 10°.

L'emploi du vinaigre d'alcool répondrait aux tendances de la nouvelle thérapeutique qui simplifie de plus en plus les médicaments, afin de prévoir plus sûrement leurs effets. Les oxéolés préparés avec lui, en effet, ne renfermeraient que des acétates et ne contiendraient pas concurremment des tannates, des malates, etc., comme le vinaigre de vin. Enfin, j'ai expérimenté l'emploi du vinaigre d'alcool pour faire des oxéolés de scille et de colchique, et j'ai remarqué que les produits ainsi obtenus étaient plus limpides qu'avec le vinaigre de vin, et que leur odeur non mélangée au bouquet du vin n'en était que plus franche

et présentait plus fortement l'arome des substances que j'y avais fait macérer.

On distingue deux sortes de vinaigres médicinaux : les vinaigres préparés par distillation et les vinaigres préparés par macération.

En tête des vinaigres préparés par distillation on doit placer le vinaigre distillé simple. Dans la distillation, deux liquides passent ensemble : l'eau plus légère passe d'abord en plus forte proportion, ensuite c'est l'acide acétique ; pendant la première partie de l'opération, l'eau entraîne les principes aromatiques du vinaigre, aussi ce produit est-il très suave ; ce qui vient ensuite est plus acide ; on s'arrête quand on a obtenu les 3/4 du vinaigre que l'on a mis dans la cucurbite. Le reste aurait une odeur empyreumatique désagréable. Cette odeur empyreumatique peut même se trouver dans les trois premiers quarts ; pour s'en débarrasser, on expose le vinaigre à un froid intense, elle disparaît du reste à la longue. La distillation du vinaigre donne, comme on vient de le voir, des produits différents suivant l'époque de l'opération ; de plus, elle débarrasse ce liquide du surtartrate de potasse et des matières colorantes; il est vrai qu'une partie de l'acide acétique reste avec ces substances dans la cucurbite.

« Les vinaigres distillés aromatiques, dit Soubeiran, sont au vinaigre distillé simple ce que les eaux distillées aromatiques sont à l'eau pure. » Ils sont fort peu usités, si ce n'est comme cosmétiques.

Les vinaigres préparés par macération se font avec des substances sèches afin de ne pas affaiblir la force de l'acide acétique. Cette règle n'a d'exception que pour les plantes antiscorbutiques.

Voici les principales préparations de ce genre.

VINAIGRE SCILLITIQUE (CODEX).

Squames de scille sèches.	100	grammes.
Vinaigre blanc.	1200	—

Pulvérisez grossièrement les squames, mettez-les dans un matras avec le vinaigre, faites macérer pendant huit jours en agitant de temps en temps ; passez avec expression, filtrez. On préparera de même le vinaigre de bulbes sèches de colchique.

VINAIGRE ROSAT (CODEX).

Pétales secs de roses rouges. . .	100	grammes
Vinaigre blanc.	1200	—

Faites macérer dans un matras pendant dix jours, agitez de temps en temps et filtrez.

Préparez de même le vinaigre de fleurs de sureau ou vinaigre Surard, de romarin, de lavande, de sauge et d'œillets.

VINAIGRE FRAMBOISÉ (CODEX).

Framboises mondées de leur calice.	3000	grammes
Vinaigre blanc.	2000	—

Faites macérer pendant dix jours, passez sans expression et filtrez.

Préparez de même tous les vinaigres de fruits rouges.

VINAIGRE CAMPHRÉ (CODEX).

Camphre.	10	grammes
Acide acétique cristallisable. . . .	10	—
Vinaigre blanc.	400	—

Pulvérisez le camphre dans un mortier de porcelaine à l'aide d'un peu d'acide acétique concentré, ajoutez le vinaigre peu à peu et versez le tout dans un flacon bouchant à l'émeri. Agitez, et après quelques jours, filtrez.

On vient de voir l'exemple d'un vinaigre dont on a renforcé les propriétés extractives par de l'acide acétique, de même que l'on renforce les propriétés extractives de certains vins médicinaux par l'adjonction d'alcool.

VINAIGRE AROMATIQUE DES HÔPITAUX (CODEX).

Feuilles de mélisse.	25	grammes
— menthe poivrée. . . .	25	—
— romarin.	25	—
— sauge.	25	—

Fleur de lavande	50	grammes.
Ail	10	—
Vinaigre blanc.	2000	—

Incisez les substances, faites macérer dix jours, passez et filtrez.

VINAIGRE ANTISEPTIQUE OU DES QUATRE VOLEURS (CODEX).

Prenez :

Sommités sèches d'absinthe	40	grammes
— — de petite absinthe. .		
Menthe poivrée		
Romarin.		
Rhue		
Sauge.		
Fleur de lavande		
Racine d'acore aromatique.	5	—
Ecorces de cannelle		
Girofles		
Muscades		
Ail.		
Camphre.	10	—
Acide acétique	40	—
Vinaigre blanc.	2500	—

Diviser les substances, faites macérer dix jours dans le vinaigre, passez avec expression, ajoutez le camphre dissous dans l'acide acétique cristallisable, et après quelques heures, filtrez.

A propos de ce vinaigre, Henry et Guibourt font la remarque dans leur Pharmacologie, qu'on pourrait pulvériser le camphre à l'aide d'un peu d'alcool, mais qu'il faut éviter d'ajouter de l'alcool aux oxéolés parce que ce liquide, au bout de quelque temps, se trouve converti en éther acétique et que cette conversion ne peut se faire sans altérer l'odeur et diminuer l'acidité du médicament.

VINAIGRE D'OPIUM (SOUBEIRAN).

Opium brut	1	grammes
Vinaigre blanc très fort.	8	—

On coupe l'opium par tranches, on le fait macérer pendant vingt-quatre heures, au bout de ce temps on le malaxe pour le bien diviser, on continue la macération pendant cinq à six jours, on passe avec expression et on filtre. Le vinaigre dissout les sels de morphine, de codéine, de narcéine, la narcotine, les alcaloïdes secondaires, les matières oléo-résineuses, ainsi que les principes colorants de l'opium.

Le Codex a repoussé cette préparation à laquelle la formule de Soubeiran donne une richesse en morphine égale à celle du laudanum de Sydenham (1).

VINAIGRE CHALYBÉ (INUSITÉ).

Limaille de fer.	1	grammes
Vinaigre blanc	12	—

Faites macérer pendant huit jours, filtrez.

Le fer déplace l'hydrogène basique de l'acide acétique, il produit également du tartatre de potasse et de fer lorsque le vinaigre n'a pas été distillé et a été fabriqué avec du vin (1).

TEINTURE ACÉTIQUE D'OPIUM (CODEX DE 1837).

Opium brut.	1	grammes
Vinaigre très fort.	6	—
Alcool à 80°	4	—

On divise l'opium dans le vinaigre, on ajoute l'alcool, on laisse macérer pendant huit à dix jours et l'on filtre au papier.

Un gramme de cette teinture acétique contient un centigramme de morphine.

(1) Traité de pharmacie de Soubeiran, revu par Regnauld (7e édition).

(1) Soubeiran, revue par Regnault (7me édition).

VINAIGRE RUBÉFIANT (FORMULE DES HÔPITAUX MILITAIRES).

Ail écrasé.	30	grammes
Semence de moutarde grossièrement pulvérisée . . .	30	—
Poivre noir concassé. . . .	50	—
Cantharide pulvérisée. . . .	15	—
Camphre	7	—
Vinaigre blanc	1500	—
Alcool à 85°.	450	—
Acide acétique concentré . .	75	—

Se prépare par macération.

Tels sont les principaux macérés préparés avec le vinaigre. On avait autrefois essayé de les obtenir en faisant fermenter les plantes médicinales en même temps que le vin à acétifier. Cet essai n'a donné aucun bon résultat (1).

On emploie un extrait acétique.

L'EXTRAIT ACÉTIQUE D'OPIUM DE LALOUETTE.

On fait macérer une partie d'opium dans trente parties de vinaigre distillé, on filtre et on évapore en extrait.

L'extrait de Lalouette est riche surtout en résine. Il contient toute la narcotine de l'opium, et quelques médecins lui attribuent des propriétés spéciales.

Le Codex de 1866 a rejeté cette préparation.

OXYMEL SIMPLE (CODEX).

Miel blanc.	20	grammes
Vinaigre blanc	5	—

(1) Traité sur le vinaigre (Parmentier), annales de chimie, an IX.

OXIMEL D'AIL (INUSITÉ).

Vinaigre d'ail	100	grammes
Miel blanc.	200	—

OXYMEL SCILLITIQUE (CODEX).

Vinaigre scillitique.	500	grammes
Miel blanc.	2000	—

OXYMEL DE BULBES DE COLCHIQUE.

Mêmes proportions.

Tous les oxymels se préparent en mettant les substances dans une bassine d'argent ou dans une capsule de porcelaine, et en faisant bouillir jusqu'à ce que le mellite bouillant marque 1,26 au densimètre (30° Baumé). Clarifiez à la pâte de papier et passez.

Voici les formules de quelques autres préparations de vinaigre.

VINAIGRE DE CAFÉ DE SWEDIAUR OU BOISSON ANTI-NARCOTIQUE DE VAN-MONS.

Vinaigre de vin.	50	grammes.
Café torrifié	20	—

On fait bouillir les substances et on ajoute 10 grammes de sucre (Bouchardat).

SIROP DE VINAIGRE (*Codex*).

Vinaigre.	1000	grammes.
Sucre blanc.	1750	—

Pulvérisez le sucre grossièrement, faites-le dissoudre dans le vinaigre à une douce chaleur, passez à l'étamine.

FORMENTATION VINAIGRÉE (*Codex*).

Vinaigre blanc	1	grammes.
Eau	4	—

Mêlez.

On peut remplacer le vinaigre blanc par le vinaigre rosat ou le vinaigre aromatique.

CATAPLASMES VINAIGRÉS (BOR).

Farine de froment	3	grammes.
Vinaigre.	1	—

V.

FALSIFICATION.

Les falsifications des vinaigres sont connues depuis longtemps, aussi je me contenterai, pour compléter ce travail, de rapporter les procédés qu'ont proposés MM. Guibourt et Chevalier dans deux notices insérées, l'une, celle de M. Guibourt, dans le *Bulletin de pharmacie et de chimie*, l'autre, celle de M. Chevalier, dans les *Annales d'hygiène publique*.

Le vinaigre a été falsifié par les acides minéraux, par des matières âcres, coupé par des vinaigres inférieurs ou par de l'eau.

Nous avons indiqué à l'article propriété des vinaigres, les essais généraux que l'on doit lui faire subir. Nous allons examiner maintenant les recherches spéciales de chaque falsification.

Pour rechercher l'acide sulfurique, on évapore en sirop le vinaigre jusqu'au huitième de son volume, on le traite par cinq ou six fois son volume d'alcool rectifié. Cet alcool dissout l'acide sulfurique, on étend d'eau distillée, on évapore l'alcool et ensuite on traite les liqueurs par le chlorure de baryum qui forme avec l'acide sulfurique un précipité insoluble dans l'acide nitrique. La précipitation directe du vinaigre par le chlorure de baryum ne serait pas un signe, car le vinaigre contient naturellement du sulfate de potasse et du sulfate de chaux, mais ces sulfates ne sont pas dissous par l'alcool que l'on fait agir préalablement sur le vinaigre.

Pour dénoter la présence de l'acide chlorydrique on distille le vinai-

gre et on le traite par le nitrate d'argent, il se produit alors en présence de cet acide un précipité blanc de chlorure d'argent soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide azotique.

L'acide azotique est reconnu en saturant le vinaigre, en évaporant et en jetant le résidu sur des charbons rouges pour voir s'il fuse.

M. Chevalier a vu parfois des vinaigres falsifiés par l'acide tartrique. Pour s'en assurer, on évapore le liquide au quart, on le laisse ensuite refroidir pour obtenir la séparation du bitartrate de potasse, on filtre et on verse le liquide dans une solution concentrée de chlorure de potassium, on agite, et dans le cas où le vinaigre renfermerait de l'acide tartrique libre on aurait un nouveau précipité de crême de tartre.

Les matières âcres sont décélées en saturant le vinaigre ; le montant de l'acide acétique étant ainsi détruit, on perçoit facilement la saveur des substances étrangères qui ont été ajoutées.

Le coupage par l'acide pyroligneux se reconnaît à son odeur empyreumatique ; lorsque cette odeur n'existe pas, l'addition de cet acide ne peut nuire en rien à la qualité du vinaigre.

Enfin le vinaigre étendu d'eau a une densité et une force trop faibles pour qu'il soit accepté.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

Bon à imprimer :

Le Directeur de l'École,

G. CHATIN.

Paris. — Imp. Ch. Marechal, cour et passage des Petites-Ecuries, 16.